



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 14/18, 4/32, 8/18, B32B 27/30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/45044</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月10日(10.09.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01095</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月5日(05.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/54915 1998年3月6日(06.03.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.)[JP/JP] 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 荒木孝之(ARAKI, Takayuki)[JP/JP] 北原隆宏(KITAHARA, Takahiro)[JP/JP] 匂坂重仁(SAGISAKA, Shigehito)[JP/JP] 加藤丈人(KATO, Taketo)[JP/JP] 稲葉剛志(INABA, Tsuyoshi)[JP/JP] 石割和夫(ISHIWARI, Kazuo)[JP/JP] 清水哲男(SHIMIZU, Tetsuo)[JP/JP] 尾崎秀典(OZAKI, Hidenori)[JP/JP]</p>		<p>樋口達也(HIGUCHI, Tatsuya)[JP/JP] 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開; 補正書受領の際には再公開される。</p>
<p>(54)Title: FLUORO-CHEMICAL ADHESIVE MATERIAL AND LAMINATE MADE WITH THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 含フッ素接着性材料及びそれを用いた積層体</p> <p>(57) Abstract A fluorochemical adhesive material comprising a fluorinated ethylenic polymer which has carbonate groups and/or carbonyl halide groups at the terminals or in the side chains of the polymer chain, the total number of the carbonate and/or carbonyl halide groups being 150 or larger per 1×10^6 carbon atoms of the main chains. The material can directly tenaciously adhere to substrates such as metals, glasses, and resins while retaining excellent properties of fluoropolymers, such as chemical resistance, solvent resistance, weatherability, and fouling resistance.</p>		

(57)要約

ポリマー鎖末端または側鎖にカーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有し、カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基の数の合計が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150 個以上である含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料は、フッ素ポリマーの有する優れた耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、防汚性などの特性を維持したまま、さらに金属やガラス、樹脂などの基材に対して直接強固な接着性を与えうる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ		共和国	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CJ	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国	RU	ロシア		

明 細 書

含フッ素接着性材料及びそれを用いた積層体

発明の分野

- 5 本発明は、種々の合成樹脂などの有機材料や金属、ガラスなどの無機材料からなる基材に対して強固に接着しうる含フッ素接着性材料に関する。またさらにそれを用いた積層体、成形品およびその成形品を得るための製法に関する。

関連技術

- 10 従来、含フッ素ポリマーは、耐熱性、耐薬品性、耐候性、表面特性（低摩擦性など）、電気絶縁性に優れているため種々の用途に用いられている。

一方、含フッ素ポリマーは、一般的に機械的強度や寸法安定性が不十分であったり、价格的に高価であったりする。

- 15 そこで含フッ素ポリマーの長所を最大限に生かし、欠点を最小とするため、含フッ素ポリマーと他の有機材料との接着、積層化、無機材料との接着、積層化などの検討が種々行なわれている。

しかし、含フッ素ポリマーは本来接着力が低く、含フッ素ポリマーと他の材料（基材）とを直接接着させることは困難で、熱融着などで接着を試みても、接着強度が不十分であったり、ある程度の接着力があつたとしても基材の種類により接着力がばらつきやすく、接着性の信頼性が不十分であることが多かった。

- 20 含フッ素ポリマーと他の材料とを接着させる方法として、
1. 基材の表面をサンドブラスター処理などで物理的に荒らす方法、
2. 含フッ素ポリマーをナトリウム・エッチング、プラズマ処理、光化学的処理などの表面処理を行なう方法、
3. 接着剤を用いて接着させる方法
25 などが主に検討されているが、前記1、2については、処理工程が必要となり、また、工程が複雑で生産性が悪い。また、基材の種類や形状が限定される。そもそも、接着力も不十分であり、えられた積層体の外観上の問題（着色や傷）も生じやすい。

前記3の接着剤の検討も種々行なわれている。一般のハイドロカーボン系の接

着剤は、接着性が不十分であるとともに、それ自体の耐熱性が不十分で、一般に高温での成形や加工を必要とするフッ素ポリマーの接着加工条件では、耐えられず、分解による剥離や着色などを起こす。この接着剤を用いた積層体も接着剤層の耐熱性、耐薬品性、耐水性が不十分であるために、温度変化や、環境変化により接着力が維持できなくなり、信頼性に欠ける。

一方、官能基を有する含フッ素ポリマーを用いた接着剤または接着剤組成物による接着の検討が行なわれている。

たとえば含フッ素ポリマーに無水マレイン酸やビニルトリメトキシシランなどに代表されるカルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、加水分解性シリル基を有する hidrocarbon 系単量体をグラフト重合した含フッ素ポリマーを接着剤に用いた報告(たとえば特開平 7-18035 号、特開平 7-25952 号、特開平 7-25954 号、特開平 7-173230 号、特開平 7-173446 号、特開平 7-173447 号各公報)やヒドロキシアルキルビニルエーテルのような官能基を含む hidrocarbon 系単量体をテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンと共重合した含フッ素共重合体と、イソシアナート系硬化剤との接着性組成物を硬化させ、塩化ビニルとコロナ放電処理された E T F E (エチレン/テトラフルオロエチレンポリマー) との接着剤に用いた報告(たとえば特開平 7-228848 号公報)がなされている。

これら、hidrocarbon 系の官能基モノマーをグラフト重合または共重合した含フッ素重合体を用いた接着剤または接着剤組成物は、耐熱性が不十分でフッ素樹脂との高温での加工時や、高温での使用時では分解・発泡などが起き接着強度を低下させたり、剥離したり、着色したりする。また前記特開平 7-228848 号公報記載の接着剤組成物では、フッ素樹脂はコロナ放電処理を必要とする。

また、カルボン酸やその誘導体を含有するパーフルオロビニルエーテル化合物を含フッ素モノマーと共重合した官能基を有する含フッ素重合体を接着剤や接着剤組成物に用いたものが報告されている。米国特許第 4916020 号明細書には、カルボン酸基、それらの誘導体を有するパーフルオロビニルエーテルをテトラフルオロエチレンなどと共重合して導入した官能基を有する含フッ素ポリマーを用いた積層体が記載されている。

これは、カルボン酸基などを有する前記の含フッ素重合体がエポキシ樹脂やウレタン樹脂といった接着性樹脂を介して金属やその他基材に積層したものであって、直接金属やガラス、その他樹脂に接着したものでなく、使用時におけるエポキシ樹脂やウレタン樹脂などの耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性に問題がある。また、エポキシ樹脂やウレタン樹脂を介すると接着は可能であるが、金属やガラス、その他樹脂に直接接着させる方法は明記されていない。

発明の要旨

本発明の目的は、前記従来の問題点を解決し、フッ素ポリマーの有する優れた耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、防汚性、非粘着性などの特性を維持したまま、さらに金属やガラス、樹脂などの基材に対して直接強固な接着力を与えうる含フッ素接着性材料、それを用いた積層体および成形品を提供することにある。さらに、本発明の目的は、特に加熱溶融接着工程によって前記基材と強固に接着しうる含フッ素接着性材料およびそれらからなる積層体を提供することにある。

本発明の含フッ素接着性材料は、ポリマー鎖末端または側鎖に特定数以上のカーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる。本発明者らは、含フッ素エチレン性重合体のカーボネート基とカルボン酸ハライド基の数を特定数以上とすることによって、フッ素樹脂を用いるときに通常行われる表面処理や接着性樹脂（プライマーなど）の被覆など行わなくとも、含フッ素接着性材料が合成樹脂や金属、ガラス、その他の材料に対し、驚くべき強力な接着力を示すことを見出した。またさらに本発明者らは特定の含フッ素エチレン性重合体及び相手材料、特定の成形条件を選択することによって、良好な接着状態を保った積層体及びそれを用いた成形品を得ることができることを見出した。

本発明の含フッ素接着性材料は、ポリマー末端または側鎖にカーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有し、カーボネート基を有する場合は、そのカーボネート基の数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し 150 個以上である含フッ素エチレン性重合体、カルボン酸ハライド基を有する場合は、そのカルボン酸ハライド基の数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し 150 個以上である含フッ素エチレン性重合体、カーボネート基とカルボン酸ハライド基の両方を有する場合は、

それらの基の合計数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し 150 個以上である含フッ素エチレン性重合体からなる。なお、以下の説明においては、カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を総称して、単に「カルボニル基含有官能基」という。

- 5 本発明の含フッ素接着性材料は、ポリマー鎖末端または側鎖にカルボニル基含有官能基を有し、そのカルボニル基含有官能基の数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150 個以上である含フッ素エチレン性重合体からなる。150 個未満であれば、十分な接着力を示さないか、密着はしても、変形や温度変化、その他の環境変化により自然剥離しやすいものである。また、本発明の含フッ素エチレン
- 10 性重合体中のカルボニル基含有官能基の数は接着される基材の種類、形状、接着の目的、用途、必要とされる接着力、接着性ポリマーの形態と接着方法などの違いにより 150 個以上の範囲で、適宜選択されるが、好ましくはカルボニル基含有官能基の数が炭素数 1×10^6 個に対し、250 個以上、さらに好ましくは、300 個以上である。カルボニル基含有官能基の上限は 3000 個、好ましくは
- 15 2000 個、例えば 1000 個であってよい。多すぎるカルボニル基含有官能基数は耐熱性の低下、耐薬品性の低下を起こす。又さらにカーボネート基の方が接着力の安定性の面で好ましい。

含フッ素接着性材料は、良好な初期接着力、温度変化（低温や高温での使用など）、水や薬品の浸透などに対しても良好な耐久性を示す。

20 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例における接着強度の測定に用いる試験片の製造方法を説明する図である。

図 2 は、引張剪断法による接着強度の測定を説明する図である。

発明の詳細な説明

- 25 本発明の含フッ素接着性ポリマー中のカーボネート基とは、一般に $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ の結合を有する基であり、具体的には、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-\text{R}$ 基 [R は水素原子、有機基（例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基、エーテル結合を有する $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基など）又は I、II、VII 族元素である。] の構造のものである。カーボネート基の例は、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7$ 、

$-\text{OC}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ などが好ましく挙げられる。

本発明の含フッ素接着性ポリマー中のカルボン酸ハライド基とは、具体的には
5 $-\text{COY}$ [Yはハロゲン元素] の構造のもので、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COCl}$ などが例示される。

なお、本発明の接着性材料中のカルボニル基含有官能基の含有量は、赤外吸収
10 スペクトル分析により測定したものである。これらのカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料はそれ自体、含フッ素材料がもつ耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、防汚性、非粘着性などの優れた特性を維持することができ、接着後の積層体に含フッ素ポリマーが有するこのような優れた特徴を低下させずに与える。

本発明の含フッ素接着性材料において、カルボニル基含有官能基は、ポリマー鎖末端又は側鎖に結合している。

より具体的には、

- 15 (1) カーボネート基のみをポリマー鎖末端又は側鎖に有し、主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150個以上である含フッ素エチレン性重合体からなるもの、
(2) カルボン酸ハライド基のみをポリマー鎖末端又は側鎖に有し、主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150個以上である含フッ素エチレン性重合体からなるもの、
20 (3) カーボネート基とカルボン酸ハライド基の両方を有し、これら官能基の合計が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150個以上である含フッ素エチレン性重合体からなるもの
があり、(1)～(3)のいずれのものであってもよい。

25 ポリマー鎖末端にカルボニル基含有官能基を有する含フッ素接着性材料とは、ポリマー鎖の片末端又は両末端にカルボニル基含有官能基を有するものである。一方、側鎖にカルボニル基含有官能基を有する含フッ素接着性材料とは、カーボネート基(又はカーボネート結合)および/またはカルボン酸ハライド基を有するエチレン性単量体を、それ以外の含フッ素エチレン性単量体と共重合して得られる含フッ素エチレン性重合体の構造を有するものである。1つのポリマー鎖の末

端と側鎖の両方にカルボニル基含有官能基(又は結合)を有するものであってもよい。

そのなかでも、ポリマー鎖末端にカルボニル基含有官能基を有する接着性材料が、耐熱性、機械特性、耐薬品性を著しく低下させない理由で又は生産性、コスト面で有利である理由で好ましいものである。

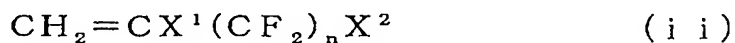
なお、本発明で用いるポリマー鎖末端にカルボニル基含有官能基を有する含フッ素接着性材料とは、1つのポリマー鎖の片末端または両末端にカルボニル基含有官能基をもつ分子のみで構成されているものだけでなく、片末端あるいは、両末端にカルボニル基含有官能基を有する分子と、カルボニル基含有官能基を含まない分子との混合物であっても良い。

つまり、含フッ素接着性材料中にカルボニル基含有官能基を含まない含フッ素重合体が存在していても、全体として主鎖炭素 1×10^6 個に対し、150個以上、好ましくは250個、さらに好ましくは300個以上カルボニル基含有官能基をもつものであれば、各種基材との接着性を損なうものではない。

本発明の含フッ素エチレン性重合体(即ち、含フッ素接着性ポリマー)の種類、構造は、目的、用途、使用方法により適宜選択されるが、なかでも結晶融点又はガラス転移点が 270°C 以下であることが好ましく、特に加熱溶融接着加工により積層化する場合、特にカルボニル基含有官能基と基材との接着性を最大限に発揮でき、基材と直接強固な接着力を与えうる。また、好ましくは、結晶融点又はガラス転移点が 230°C 以下、さらに好ましくは 200°C 以下である場合に、さらなる強固な接着力を示すとともに、比較的耐熱性の低い有機材料との積層も可能となる点で好ましい。

含フッ素エチレン性重合体は、少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体から誘導される繰り返し単位を有する重合体(単独重合体または共重合体)である。

含フッ素エチレン性単量体は、フッ素原子を有するオレフィン性不飽和単量体であり、具体的には、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、式(i i)：



[式中、 X^1 はH又はF、 X^2 はH、F又はCl、 n は1～10の整数である。]

で示される単量体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類などである。

又、本発明の含フッ素エチレン性重合体は、上記含フッ素エチレン性単量体単位およびフッ素を有さないエチレン性単量体単位を有する共重合体であってもよい。

含フッ素エチレン性単量体とフッ素を有さないエチレン性単量体は、10～100モル% (例えば30～100モル%) と0～90モル% (例えば0～70モル%) の量比であってよい。

フッ素を有さないエチレン性単量体は、耐熱性や耐薬品性などを低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがあげられる。

そのなかでも耐熱性、耐薬品性の面で、テトラフルオロエチレン単位を必須成分とする含フッ素エチレン性重合体、成形加工性の面でフッ化ビニリデン単位を必須成分とする含フッ素エチレン性重合体が好ましい。

本発明の含フッ素エチレン性重合体においては、含フッ素エチレン性単量体の種類、組合せ、組成比などを選ぶことによって重合体の結晶融点またはガラス転移点を調整することができ、またさらに樹脂状のもの、エラストマー状のものどちらにもなりうる。接着の目的や用途、積層体の目的や用途に応じて、含フッ素エチレン性重合体の性状は適宜選択できる。

含フッ素エチレン性重合体の好ましい具体例としては、

(I) テトラフルオロエチレンとエチレンを含有する共重合体、

(I I) フッ化ビニリデンを含有する重合体、および

(I I I) テトラフルオロエチレンと式(i):



[式中、 Rf^1 は CF_3 または ORf^2 (Rf^2 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。)である。]

で示される単量体を含有する共重合体

が挙げられる。

テトラフルオロエチレンとエチレンを含有する共重合体(I)として、カルボニル基含有官能基を有する単量体を除いた(側鎖にカルボニル基含有官能基を有する場合)単量体全体に対し、テトラフルオロエチレン単位30～90モル% (例えば40～80モル%)、エチレン単位10～70モル% (例えば20～60モル%) 及びこれらと共重合可能な単量体単位0～40モル%とからなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体があげられる。共重合可能な単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、式(i i)



[式中、X¹はHまたはF、X²はH、FまたはCl、nは1～10の整数である。]

で示される単量体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類、プロピレンなどがあげられ、通常これらの1種又は2種以上が用いられる。

これら例示のカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体は、とくに耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気絶縁性、非粘着性に優れている点で好ましい。

これらのなかでも、

(I-1) テトラフルオロエチレン単位62～80モル%、エチレン単位20～38モル%、その他の単量体単位0～10モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体、

(I-2) テトラフルオロエチレン単位30～80モル%、エチレン単位10～60モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位10～30モル%、その他の単量体単位0～10モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体が、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体の優れた性能を維持し、融点的にも比較的低くすることができ、他材との接着性に最大に発揮できる点で好ましい。

フッ化ビニリデンを含有する重合体(I I)として、カルボニル基含有官能基を有する単量体を除いた(側鎖にカルボニル基含有官能基を有する場合)単量体全体に対し、フッ化ビニリデン単位10～100モル%、テトラフルオロエチレン単位0～80モル%、ヘキサフルオロプロピレン又はクロロトリフルオロエチレン

のいずれか1種以上の単位0～30モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体が好ましい例である。

さらに具体的には

(I I - 1)カルボニル基含有官能基を有するポリフッ化ビニリデン(PVdF)

5 (I I - 2)フッ化ビニリデン単位30～99モル%、テトラフルオロエチレン単位1～70モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体

(I I - 3)フッ化ビニリデン単位60～90モル%、テトラフルオロエチレン単位0～30モル%、クロロトリフルオロエチレン単位1～20モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体

10 (I I - 4)フッ化ビニリデン単位60～99モル%、テトラフルオロエチレン単位0～30モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位1～10モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体

(I I - 5)フッ化ビニリデン単位15～60モル%、テトラフルオロエチレン単位35～80モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位5～30モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体

15 などが好ましくあげられる。

フッ化ビニリデン単位を含有するカルボニル基含有官能基を有する含フッ素重合体(I I)は耐候性などに優れ、さらに低温での成形や加工が可能であったり、また溶剤に可溶であったりするため、それほど耐熱性を有さない有機材料などとの積層化も可能である。

20

重合体(I I I)として、

(I I I - 1)テトラフルオロエチレン単位65～95モル%、好ましくは75～95モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位5～35モル%、好ましくは5～25モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体、

25 (I I I - 2)テトラフルオロエチレン単位70～97モル%、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^2$ (Rf^2 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)単位3～30モル%からなるカルボニル基含有官能基を有する共重合体、

(I I I - 3)テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^2$ (Rf^2 は前記と同じ)単位からなるカルボニル基含有官能

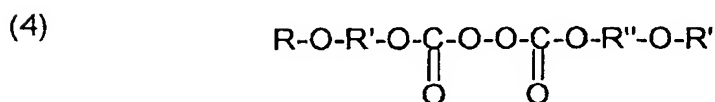
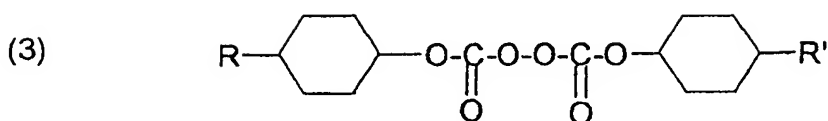
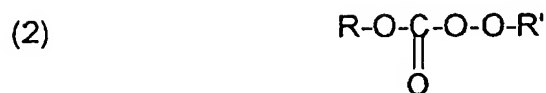
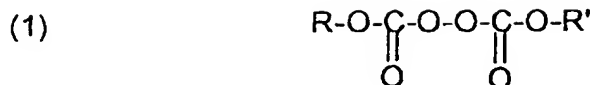
基を有する共重合体であって、ヘキサフルオロプロピレン単位と $\text{CF}_2=\text{CFORf}^2$ 単位の合計が 5～30 モル%である共重合体などが好ましい。

5 これらは、パーフルオロ系共重合体でもあり、含フッ素ポリマーの中でも耐熱性、耐薬品性、撥水性、非粘着性、電気絶縁性などに最も優れている。

本発明の含フッ素接着性材料は、カルボニル基含有官能基または結合を有するエチレン性単量体を、目的の含フッ素ポリマーに合わせた含フッ素エチレン性単量体と共重合することにより得られる。又一方ポリマー分子末端にカルボニル基含有官能基を有する含フッ素接着性材料を得るためには、種々の方法を採用することができ、パーオキシカーボネート系のパーオキサイドを重合開始剤として用いる方法が、経済性の面、耐熱性、耐薬品性など品質面で好ましく採用できる。

10 末端カルボニル基含有官能基を導入するために用いられるパーオキシカーボネートとしては下記式(1)～(4)：

11.



[式中、RおよびR'は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、R''は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基を表す。]

で示される化合物が好ましく用いられる。

とりわけ、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどが好ましい。

パーオキシカーボネートの使用量は、目的とする重合体の種類（組成など）、分子量、重合条件、使用するパーオキシカーボネートの種類によって異なるが、重合で得られる重合体100重量部に対して、0.05～20重量部、特に0.1～10重量部であることが好ましい。

含フッ素エチレン性重合体の平均分子量は、3,000～10,000,000（例えば30,000～1,000,000）であってよい。

重合方法としては、工業的にはフッ素系溶媒を用い、重合開始剤としてパーオキシカーボネートを使用した水性媒体中での懸濁重合が好ましいが、他の重合方法、例えば溶液重合、乳化重合、塊状重合、なども採用できる。

懸濁重合においては、水に加えてフッ素系溶媒を使用してよい。懸濁重合に用
5 いるフッ素系溶媒としては、ハイドロクロロフルオロアルカン類(例えば、 CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{FCF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$)、
クロロフルオロアルカン類(例えば、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 CF_3CFC
10 ClCFClF_3)、パーフルオロアルカン類(例えば、パーフルオロシクロブタン、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$
 CF_2CF_3)が使用でき、中でもパーフルオロアルカン類が好ましい。フッ素系
溶媒の使用量は、懸濁性、経済性の面から、水に対し10～100重量%とする
のが好ましい。

重合温度は特に限定されないが、0～100℃でよい。

重合圧力は、用いる溶媒の種類、量および蒸気圧、重合温度などの他の重合条
15 件に応じて適宜定められるが、通常0～100 kgf/cm²Gであってよい。

本発明の含フッ素エチレン性重合体の製造に際しては、分子量調整のために、
通常の変換移動剤、例えばイソペンタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘ
キサンなどの炭化水素;メタノール、エタノールなどのアルコール;四塩化炭素、
20 クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチルなどのハロゲン化炭化水素を用いるこ
とができる。

末端のカーボネート基の含有量は、重合条件を調整することによってコントロ
ールできる。とりわけ重合開始剤として用いるパーオキシカーボネートの使用量、
変換移動剤の使用量、重合温度などによってコントロールできる。

ポリマー分子末端にカルボン酸ハライド基を有する含フッ素接着性材料を得る
25 ためには、種々の方法を採用できるが、例えば、前述のカーボネート基を末端に
有する含フッ素エチレン性重合体のカーボネート基を加熱させ熱分解(脱炭酸)
させることにより得ることができる。

カーボネート基の種類、含フッ素エチレン性重合体の種類によって異なるが、
重合体自体が270℃以上、好ましくは280℃以上、特に好ましくは300℃

以上になるよう加熱するのが好ましい。加熱温度の上限は、含フッ素エチレン性重合体のカーボネート基以外の部位の熱分解温度以下にすることが好ましく、具体的には、400℃以下、特に好ましくは350℃以下である。

5 本発明の含フッ素エチレン性重合体は、それ自体が有する接着性と耐熱性や耐薬品性などを損なわないため、単独で接着に用いることが好ましいが、目的や用途に応じてその性能を損なわない範囲で、無機質粉末、ガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、あるいはカーボンなどの種々の充填剤を配合できる。また、充填剤以外に、顔料、紫外線吸収剤、その他任意の添加剤を混合できる。添加剤以外に
10 また他のフッ素樹脂や熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの樹脂、合成ゴムなどを配合することもでき、機械特性の改善、耐候性の改善、意匠性の付与、静電防止、成形性改善などが可能となる。

含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料は、粉体やペレット、あらかじめ成形されたフィルムやシート、成形品、または水性分散体、有機溶剤可溶体または有機溶剤分散体など種々の形態で用いることができる。

15 これら種々の形状に加工された含フッ素接着性材料を基材と接触させ、たとえば加熱・加圧状態などに保つような操作を行なうことによって含フッ素接着性材料と基材の間の良好な接着状態が形成される。本発明の含フッ素接着性材料は特に加熱熔融状態で他の基材と接触させることによってより強固な接着力をうる
20 とができる。

20 本発明の含フッ素接着性材料のなかでも特に熔融成形が可能なものは、それ自体を成形材料として用いて、射出成形、押出成形、共押出成形、インフレーション成形、コーティング、金型などを用いるインサート成形などの従来公知の成形方法により、成形品を製造できる。また共押出成形により直接フィルム、シート、チューブ、ホースなどの形状の積層体を製造することもできる。また、フィルム
25 やシートを製造し、このフィルムやシートを他の基材と積層して積層体を製造できる。

以上にあげた本発明の種々の含フッ素接着性ポリマーは、粉体の表面処理や塗料としても使用可能である。

たとえば、本発明の含フッ素接着性材料の粉体や、水性分散体、有機溶剤分散

体、また有機溶剤可溶体とすることによって、塗料用の組成物とすることができ、接着剤に用いるポリマーがもつ種々の基材との接着性を利用し、含フッ素塗料用のプライマーとして用いることができる。

5 本発明は、前記含フッ素接着性材料を用いて成形して含フッ素接着性フィルム（以下、「接着性フィルム」ともいう）とすることができる。

10 複合材料の開発、接着作業の合理化、自動化、公害防止の観点から、ホットメルト接着剤は進歩してきたが、一般のホットメルト接着剤はアプリケーションの使用が必要条件となる。これに対し、フィルム状接着剤は、アプリケーションを必要とせず基材の上にまたは間に挟み込み熱圧着することにより接着でき、工程的にも有利である。また、基材の全面に均一な接着層を形成するため、接着むらのない均一な接着力がえられ、相溶性のないまたは悪い基材にも対応できる。さらに、種々の形状にカットして使用でき、作業ロスが少なく作業環境もよく、コスト的にも有利である。

本発明の接着性フィルムは以上の利点を同様に有しているものである。

15 前述に示した含フッ素接着性材料のなかから、用途や目的、フィルム製造工程、接着方法に応じて種々の含フッ素重合体を用いた接着性フィルムの製造が可能であるが、接着性フィルム自体が耐熱性、耐薬品性、機械特性、非粘着性などを有すること、熔融成形などに代表される効率的なフィルム成形が可能であり、一般のフッ素樹脂の中でも比較的低温で良好な成形性をもち、薄膜化や均一化が可能であること、また種々の熱圧着法により比較的低温で熔融し、種々の基材に強固に、きれいに接着させることができることなどの理由で、前記共重合体(I)、(II)または(III)からなる含フッ素接着性材料、さらに具体的には、前記(I-1)、(I-2)、(II-1)、(II-2)、(II-3)、(II-4)、(III-1)、(III-2)、(III-3)からなるものを用いて熔融成形した含フッ素接着性フィルムが好ましい。

25 本発明の含フッ素接着性フィルムの厚さは、目的や用途により選択され、とくに限定されないが、5～3000 μ mのものが用いられ、好ましくは10～500 μ m、とくに好ましくは20～300 μ mである。

薄すぎるフィルムは、特殊な製造方法が必要であったり、接着操作を行なうと

きの取扱いが困難でしわや破損、外観不良が起こりやすく、また接着強度、機械的強度、耐薬品性、耐候性の点でも不十分となる場合がある。厚すぎるフィルムはコスト、接合して一体化するときの作業性の点で不利となる。

さらに本発明は、

5 (A-1) 前記含フッ素接着性材料からなる層と

(D-1) カルボニル基含有官能基を有さないか又は有しても主鎖炭素数 10^6 個に対してカルボニル基含有官能基が 150 個未満である含フッ素エチレン性重合体からなる層とを積層して、含フッ素接着性積層フィルム(以下、「接着性積層フィルム」ともいう)とすることができる。

10 つまり、一面は、特定数以上のカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層により他の基材との接着性を有し、もう一方の面は、一般の含フッ素ポリマーからなる層で、含フッ素接着性材料の面を基材に接触させ、熱圧着などの操作により接着させることにより、含フッ素ポリマーの優れた耐薬品性、耐候性、耐汚染性、非粘着性、低摩擦性、電気特性などの優れた特性を基材または基材を含めた積層体に与えうる。

本発明の(A-1)と(D-1)を積層してなる接着性積層フィルムにおいて、含フッ素エチレン性重合体(D-1)は、具体的にはポリテトラフルオロエチレン

(PTFE)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレンークロロトリフルオロエチレン(ECTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ化ビニリデン系共重合体などから選ぶことができる。本発明の接着性積層フィルムの良好な成形性や接着加工性を(A-1)、(D-1)とを積層する時点で、あるいは他の材料と接着させる場面で維持、利用するためにも、
20 (D-1)は結晶融点またはガラス転移点が 270°C 以下の含フッ素重合体から選ばれるのが好ましい。それによって前述の含フッ素ポリマーの優れた特性を、基材、基材を含めた積層物に与えることができ、好ましい。

本発明の2層からなる接着性積層フィルムは目的、用途、加工方法などにより種々選択できるが、2層の各層は、互いに接着性、相溶性の良好な組合せが好ま

しい。

具体的には、2層のうち接着性を有する層(A-1)は、含フッ素重合体からなる層(D-1)と同等のモノマー構成、組成に、接着性を付与するカルボニル基含有官能基を導入した重合体から選択されることが好ましい。

5 さらに具体的には、

i) (A-1) 前記共重合体(I)の接着性材料からなる層と

(D-1) テトラフルオロエチレン単位、エチレン単位を主成分とする共重合体からなる層とを積層してなる含フッ素接着性積層フィルムが、優れた耐熱性、耐薬品性、機械的性質などに加え、熔融成形加工性に優れている点で好ましく、
10 また、

ii) (A-1) 前記重合体(II)の接着性材料からなる層と

(D-1) PVdF、フッ化ビニリデン系共重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の重合体からなる層とを積層してえられる含フッ素接着性積層フィルムが、耐候性、成形加工性に優れている点で好ましい。

15 iii) (A-1) 前記重合体(III)の接着性材料からなる層と

(D-1) テトラフルオロエチレン単位75~100モル%と式(i)：



[式中、Rf¹はCF₃又はORf² (Rf²は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基である。)である。]

20 で示される単量体単位0~25モル%からなる重合体からなる層とを積層して得られる含フッ素接着性積層フィルムが、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、撥水性に特に優れている点で好ましい。

本発明の2層からなる接着性積層フィルムの厚さは、目的や用途により選択され、特に限定されないが、2層合わせて10~5000μm、好ましくは20~
25 1000μm、とくに好ましくは50~500μmである。

各層の厚みは、接着剤層(A-1)5~1000μm、含フッ素ポリマー層(D-1)5~4995μm程度のものが使用でき、好ましくは接着剤層(A-1)10~500μm、含フッ素ポリマー層(D-1)10~990μm、とくに好ましくは(A-1)10~200μm、(D-1)40~490μmである。

本発明においては、接着性フィルムおよび接着性積層フィルムのうち少なくとも1つの層中に特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、表面硬度の改良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良、その他を向上せしめることも可能である。

本発明の接着性フィルムは、それに用いた重合体の種類や、目的となるフィルムの形状により、熱溶解性、押出法、切削法、溶剤キャストリング、粉体、水性または有機溶剤分散体を塗装したのち連続した皮膜とし、フィルムをうる方法など種々の製法によりうることができる。

たとえば、本発明の官能基含有含フッ素重合体は比較的低温でも良好な溶解成形性を有する接着剤であり、そのため、圧縮成形、押出成形などが採用され、とくに生産性、品質面などの理由から溶解押出成形が好ましい方法である。

本発明の(A-1)と(D-1)の2層からなる接着性積層フィルムの接合一体化は、(A-1)と(D-1)のそれぞれの成形積層フィルムを重ね合わせて圧縮成形する方法、また一方の成形フィルム上に他方を塗装する方法、多層共押出成形法により、フィルム成形と同時に接合一体化を達成する方法などが採用でき、なかでも生産性や品質面で多層共押出成形法が好ましい。

本発明の接着性フィルムおよび接着性積層フィルムの他の基材との接着は、加熱などにより熱活性化によって達成され、さらには熱溶解接着が好ましい。特に本発明の含フッ素接着剤は熱溶解接着時において特に基材と強固な接着力を示すことができるものである。代表的な接着方法として熱ロール法や、熱プレス法、基材が熱可塑性樹脂の場合はたとえば共押出法であり、その他、高周波加熱法、マイクロ法、真空圧着法(真空プレスなど)、空気圧法などがあり、相手基材の種類や形状やフィルムの状態と種類などによって適宜選択できる。

本発明の接着性フィルムおよび接着性積層フィルムは、前記のごとく種々の形状、大きさ、厚さなどにより構成され、種々の基材に対する優れた接着性と、含フッ素ポリマーのもつ優れた特性により、広範囲の用途に使用されうる。たとえば、金属製の管や棒の外装または内装保護被覆のごとき管状、平板状、屈曲板状、わん曲板状、その他適宜である。用途の具体例としては、化学プラント配管に巻

きつける防食テープ、同じく罐体の底部に巻く防食テープ、船舶のデッキなどの配管の防食を目的としたテープ、その他の配管用防食テープ、看板、農業用その他の温室の屋根あるいは側壁、外装材、太陽電池の表面のような耐候性を付与する用途、また耐汚染性の優れた内装材にも適している。さらに、食品包装、薬品包装のような耐薬品性を必要とする用途にも使用できる。

また、コピー機、プリンターなどの定着ロールや加圧ロール、食品加工装置、調理機器などの非粘着性・低摩擦性を必要とする用途、プリント基板などの電気特性を必要とする用途、撥水ガラスなどの撥水性を必要とする用途、その他液晶ディスプレイなどの液晶関連材料、自動車関連材料などに使用できる。

さらに本発明は、前記含フッ素接着性材料と基材とを接着してなる積層体に関する。

本発明のカルボニル基含有官能基を有する含フッ素エチレン性重合体(A)は、基材に表面処理などを行なわずとも直接種々の無機材料や有機材料などの基材と良好な接着性を有し、種々の積層体を形成することができる。

本発明の第1の積層体(以下、「積層体1」ともいう)は、

(A-2) 前記含フッ素接着性材料からなる層と

(B-1) 層(A-2)と、特にカルボニル基含有官能基と親和性または反応性を示す部位を有する有機材料とからなる積層体である。

積層体1の厚さは、15～10000 μ m、好ましくは25～4000 μ mであってよい。含フッ素接着性材料の層(A-2)の厚さは、5～2000 μ m、好ましくは10～1000 μ mであってよい。有機材料の層(B-1)の厚さは、10～9000 μ m、好ましくは15～3000 μ mであってよい。

つまり本発明の含フッ素接着性材料(A-2)は含まれるカルボニル基含有官能基の効果により含フッ素ポリマー以外の有機材料においても、良好な接着性を与え、なかでも(A-2)中のカルボニル基含有官能基と反応性又は親和性を有する官能基を有する有機材料が(A-2)との接着力において好ましい。

本発明の積層体1における有機材料とは、合成樹脂、合成ゴム、合成繊維、合成皮革などの合成高分子材料、天然ゴム、天然繊維、木材、紙類、皮革類などの天然の有機物、または、それらの複合物である。

そのなかでも、非フッ素系ポリマー材料が含フッ素ポリマーと積層することにより、互いの欠点となる性能を補い合い、種々の用途に用いられる点で好ましい。

非フッ素系ポリマーは、たとえばポリエステル、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、アクリル系、酢酸ビニル系、ポリオレフィン、塩化ビニル系、ポリカーボネート、スチレン系、ポリウレタン、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルポリエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルサルホン（PES）、ポリスルホン、ポリエーテルフェニルオキサイド（PPO）、ポリアラミド、ポリアセタール、ポリエーテルイミド、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル、セロハンなどがあげられる。

それらのなかでも①分子中にカルボニル基含有官能基と反応性又は親和性を有する官能基または極性基を有するポリマー材料が本発明の含フッ素接着性材料との接着性において好ましく、具体的にはヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボン酸塩類、エステル基、カーボネート基、アミノ基、アミド基、イミド基、メルカプト基、チオレート基、スルホン酸基、スルホン酸塩類、エポキシ基などの官能基を有するものが好ましい。②耐熱性の高いポリマー材料が、フッ素系以外のポリマーに比べて、フッ素樹脂の高い成形温度にも耐え、積層体全体の耐熱性を維持し、含フッ素ポリマーの優れた特性とその他のポリマー材料の特徴を合わせもった積層体をうることができる点で好ましい。③熱可塑性樹脂であることが本発明の含フッ素接着性材料との接着と成形が同時に行なうことができる点、多層での熔融成形が可能である点で好ましく、なかでも結晶融点が270℃以下さらには230℃以下の熱可塑性樹脂が熔融接着加工時に特に優れた接着性を示す点で好ましい。

具体的にはポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、PEEK、PES、ポリスルホン、PPO、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、エポキシ変性ポリエチレンなどが好ましく、その中でも熔融成形性がよく、ポリマー自体が機械的特性に優れており、さらにフッ素樹脂と積層化することによって、これらに優れた耐薬品性、耐溶剤性、溶剤不透過性、耐候

性、防汚性、光学特性(低屈折率性)を付与することが求められている点でポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなどがとくに好ましい例示である。

そのなかでも、ポリアミドが好ましく、ポリアミドの具体例として(1)ポリアミド系樹脂、(2)ポリアミド系エラストマー、(3)ポリアミド系樹脂アロイなどが
5 例示できる。

具体例は以下の通りである。

(1)環状脂肪族ラクタムの開環重合;脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸との縮合;アミノ酸の縮重合;不飽和脂肪酸の二量化により
10 得られる炭素数36のジカルボン酸を主成分とするいわゆるダイマー酸と短鎖二塩基酸との共重合等で合成されるポリアミド系樹脂。

例えば、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン10、ナイロン6,12、ナイロン4,6、
ナイロン3,4、ナイロン6,9、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン4、またナイロ
ン6/6,10、ナイロン6/6,12、ナイロン6/4,6、ナイロン6/12、ナイロン6/6,6、ナ
イロン6/6,6/6,10、ナイロン6/4,6/6,6、ナイロン6/6,6/6,12、ナイロン
15 6/4,6/6,10、ナイロン6/4,6/12などの共重合ポリアミド類。

ポリアミド樹脂の平均分子量は、通常5,000~500,000である。これらのポリア
ミド樹脂の中でも本発明の積層チューブに好ましく使用されるのは、ポリアミド
11、12、6,10である。

(2)ポリアミド成分を結晶性のハードセグメントとし、ポリエーテルをソフト
20 セグメントとするAB型ブロックタイプのポリエーテルエステルアミドおよびポリ
エーテルアミドエラストマーであるポリアミドエラストマー。これは、例えば、
ラウリルラクタムとジカルボン酸およびテトラメチレングリコールとの縮合反応
から得られる。

ハードセグメント部のポリアミドの炭素数およびソフトセグメント部の炭素数
25 の種類並びにそれらの割合、あるいはそれぞれのブロックの分子量は、柔軟性と
弾性回復性面から自由に設計できる。

(3)ポリアミド系アロイ

(3.1)ポリアミド/ポリオレフィン系アロイ

例えば、デュポン社製ザイテルST、旭化成株式会社製レオナ4300、三菱化学株

式会社製ノパミッドST220、株式会社ユニチカ製ナイロンEX1020等。

(3.2) ポリアミド/ポリプロピレン系アロイ

例えば、昭和電工製システマーS。

(3.3) ポリアミド/ABS系アロイ

5 例えば、東レ株式会社製トヨラックSX。

(3.4) ポリアミド/ポリフェニレンエーテル系アロイ

例えば、日本GEプラスチック製ノリルGTX600、三菱化学株式会社製レマロイB40等。

(3.5) ポリアミド/ポリアリレート系アロイ

10 例えば、株式会社ユニチカ製X9

などが挙げられる。

また本発明の含フッ素接着性材料(A-2)と有機材料(B-1)からなる積層体1は、さらに接着性材料(A-2)側にカルボニル基含有官能基を有さない又は有しても主鎖炭素数 10^6 個に対し150未満である含フッ素重合体からなる層(D)を積層することができる。

15

この場合、これら3層からなる積層体の接着層として用いる含フッ素接着性材料は、含フッ素重合体と同様の重合体でカルボニル基含有官能基を含有するものが互いの接着性の点で好ましい。3層積層体の厚さは、25~10000 μm 、好ましくは40~4000 μm であってよい。含フッ素接着性材料の層(A-2)の厚さは、5~2000 μm 、好ましくは10~1000 μm であってよい。カルボニル基含有官能基を含まない又は有しても主鎖炭素数 10^6 個に対し150未満である含フッ素重合体の層(D)の厚さは、10~5000 μm 、好ましくは15~3000 μm であってよい。有機材料の層(B-1)の厚さは、10~5000 μm 、好ましくは15~3000 μm であってよい。

20

25 つまり(A-3) 前記含フッ素接着性材料からなる層と

(D-2) カルボニル基含有官能基を含まない又は有しても主鎖炭素数 10^6 個に対し150未満である含フッ素重合体からなる層と

(B-2) 前記有機材料からなる層からなる積層体であって

(A-3)が(D-2)と(B-2)との間に位置し、接着層を形成した積層体であ

り、有機材料に含フッ素ポリマーの優れた特性をより効果的に与えうる。

この場合、これら3層からなる積層体1の接着層に用いる含フッ素接着性材料(A-3)は、含フッ素重合体(D-2)と同様の重合体でカルボニル基含有官能基を含有するものが互いの接着性の点で好ましい。

- 5 本発明の含フッ素接着性材料(A-2)、含フッ素重合体(D-2)と有機材料(B-2)とからなる積層体において、各層に接着性やその他の含フッ素ポリマーの特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料、その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、表面硬度の改良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良、
10 その他を向上せしめることも可能である。

- ところで、ポリアミドは高強度、高靱性、加工性に優れホース、チューブ、パイプなどに広く用いられている。一方、一般に耐油性にも優れているがアルコール系の溶剤に対して弱く、特に低級アルコールを含むガソリンを用いた場合の耐油性(耐ガソール性)が悪くなり、体積膨張や燃料透過が大きくなり強度低下
15 などの材料劣化を起こす。

- したがってポリアミドとフッ素ポリマーとを積層し、耐ガソール性を改善し、熱料配管用チューブとして利用することが求められ、従来より種々の検討が行なわれている。たとえば、ポリアミドとE T F Eの積層チューブを共押出法などによりうるため、接着層としてポリアミドとE T F Eからなる組成物を接着層として
20 使用したものがあがる(WO 95/11940パンフレット、WO 96/29200パンフレット)、これらの接着層材料は、ポリアミドとE T F Eとの組成物であって、それ自体、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性などが不充分である。また、ポリアミドと接着層との接着は反応などで接着しているわけではなくアンカー効果によるものであり、接着層組成物のモルホロジーに作用されやすく、押出成形条件、使用温度などの環境変化により接着力にばらつきが出やすい。
25

本発明の含フッ素接着性材料は、ポリアミドとも特に強固に接着し、上記の問題を改善した積層体を提供することができるものである。

したがって、ポリアミドからなる層と本発明の含フッ素接着性材料からなる層からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブは、燃料配管用、薬

液用チューブとして効果的に利用できる。

ポリアミドを用いた積層チューブとして好ましい具体例としては、

i) (A-4) 前記重合体(I)の含フッ素接着性材料からなる層

(B-3) ポリアミドからなる層

5 からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって(A-4)が内層を形成していることを特徴とする積層チューブ；

ii) (A-4) 前記共重合体(I)の含フッ素接着性材料からなる層

(D-3) ETFEからなる層

(B-3) ポリアミドからなる層

10 からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって、ETFE(D-3)が最内層を形成していることを特徴とする積層チューブ；

iii) (A-4) 前記共重合体(II)の含フッ素接着性材料からなる層

(B-3) ポリアミドからなる層

15 からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって(A-4)が内層を形成していることを特徴とする積層チューブ；

iv) (A-4) 前記共重合体(II)の含フッ素接着性材料からなる層

(D-3) PVdFまたはVdF系共重合体からなる層

(B-3) ポリアミドからなる層

20 からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって、PVdFまたは、VdF系共重合体(D-3)が最内層を形成していることを特徴とする積層チューブ；

v) (B-3) ポリアミドからなる層

(A-4) 前記共重合体(I)または(II)の含フッ素接着性材料からなる層

25 (B-3) ポリアミドからなる層

からなる積層体がチューブ状に成形されてなる積層チューブであって(A-4)がポリアミド(B-3)2層の中間層に位置することを特徴とする積層チューブなどがあげられる。

これらの積層体の各層の目的の特性を損なわない範囲で前述と同様な充填剤、

補強剤、添加剤を添加できる。特に燃料配管や薬液チューブに用いる場合、内層の含フッ素重合体の層((A-4)又は(D-3))においては導電性を付与する充填剤を添加することが好ましい。

5 本発明のチューブ状積層体は種々の後加工により必要な形状にすることができる。例えばコネクタなどの必要な部品を付け加えたり、曲げ加工により、L字、U字の形状としたり、コルゲート管の形状としたりできる。

さらに本発明の含フッ素接着性材料を用いた積層体の好ましい具体例としては、

(A-5) 前記含フッ素接着性材料(A) からなる層と

(B-4) ポリエチレン類からなる層

10 からなる積層体である。ポリエチレン類(B-4)は前述のカーボネート基やカルボン酸ハライド基と反応性又は親和性を有する官能基を有していることが好ましく、具体的には、エポキシ変性ポリエチレン、エチレン酢ビ共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレン無水マレイン酸共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体などが好ましい例示である。これらの積層体は、前述と同様、
15 種々の形状に成形でき、なかでも、タンクの形状にした場合、例えば、近年樹脂化が進んでいる、自動車用ガソリントankとして利用でき、燃料透過性を改善できたり耐熱性を付与できたりする。具体的には

i) (A-5) 前記重合体(I)又は(III)の含フッ素接着性材料

(B-4) ポリエチレン類

20 からなり、(A-5)が内層側に位置する積層体がタンク状に成形されてなるものの；

ii) (B-4) ポリエチレン類

(A-5) 前記重合体(I)又は(II)又は(III)の含フッ素接着性材料

(B-4) ポリエチレン類

25 からなり、(A-5)、(B-4)2層の間に位置する積層体がタンク状に成形されてなるものなどが好ましくあげられる。

またさらに、本発明の含フッ素接着性材料と、ポリエチレン類とからなる積層体を、ボトルの形状にした場合、例えば、含フッ素ポリマーの耐薬品性を利用して半導体用のボトルとして利用できる。

具体例には

i) (A-5) 前記重合体 (I) 又は (III) の含フッ素接着性材料

(B-4) ポリエチレン類

からなり、(A-5) が内層側に位置する積層体がボトル状に成形されてなるものが好ましく、特に前記重合体 (III) を内層に位置する積層体が好ましい。

本発明の積層体 1 の製法は、含フッ素接着剤の種類や形態、有機材料の種類や形状によって適宜選択される。

たとえば、含フッ素接着性材料を用いて含フッ素接着性フィルムを作製し、有機材料と重ね合わせ前記したような加熱による熱活性化によって積層する方法、また、有機材料の上に、含フッ素接着性材料を水性または有機溶剤分散体、有機溶剤可溶体、粉体などの塗料の形態とし、塗布し、加熱などによる熱活性化させる方法、インサート成形法、または本発明の含フッ素接着性材料と熔融成形可能な熱可塑性ポリマーとを積層する場合は、共押出法などが採用できる。

これらの方法により本発明の積層体はホース、パイプ、チューブ、シート、シール、ガスケット、パッキング、フィルム、タンク、ローラー、ボトル、容器などの形状に成形できる。

さらに本発明は、カルボニル基含有官能基を有する含フッ素接着性材料 (A) と有機材料 (B) とを成形温度、つまり成形時の樹脂温度がそれぞれの結晶融点又はガラス転移点を越える温度で同時押出しにより成形することを特徴とする積層成形品の製法に関する。つまり、同時熔融押出しによって、(A) と (B) の接着と、目的の形状への成形を同時に、連続的に達成できるため生産性に優れ、かつ接着性能も良好となる点で好ましい。

また、本発明の製法において含フッ素接着性材料 (A) と有機材料 (B) がいずれも、結晶融点又はガラス転移点が 270℃ 以下の熱可塑性樹脂、さらには 230℃ 以下の熱可塑性樹脂を選択することが層間接着力が良好な点で好ましい。

さらに、成形温度、つまり成形時の樹脂温度を 300℃ 以下で、さらには 280℃ 以下におさえることが、(A)、(B) 間の層間接着力、成形品の外観が良好となる点で好ましい。

低くすぎる成形温度 (樹脂温度) は、含フッ素接着性材料 (A)、有機材料 (B) が

ともに溶融不足となり、(A)、(B)間での接着が充分達成できなかつたり、成形体表面の肌荒れなどの外観不良が生じたりする。

5 又さらに、高すぎる成形温度は、(A)、(B)間での接着不良や、はくりが生じたり、成形体表面や、(A)(B)の界面での発泡や肌荒れ、着色などの外観不良が生じるため好ましくない。

10 今回さらに本発明者らは、結晶融点 230°C 以下の含フッ素接着性材料(A)と熱可塑性樹脂(B)とをそれぞれの結晶融点を越え、かつ 280°C 以下の成形温度で同時溶融押出しにより成形することによって、(A)と(B)の間の強固な層間接着力と優れた外観・品質をあわせもった成形品を、生産性良く製造できることを見いだしたものである。

本発明の第2の積層体(以下、「積層体2」ともいう)は、
(A-5) 前記含フッ素接着性材料(A)からなる層と
(C-1) 無機材料からなる層とからなる積層体である。

15 積層体2の厚さは、 $15\sim10000\mu\text{m}$ 、好ましくは $25\sim4000\mu\text{m}$ であつてよい。含フッ素接着性材料の層(A-5)の厚さは、 $5\sim2000\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim1000\mu\text{m}$ であつてよい。無機材料の層(C-1)の厚さは、 $10\sim9000\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim3000\mu\text{m}$ であつてよい。

無機材料(C-1)としては、具体的には、金属系材料や非金属系無機材料などがあげられる。

20 金属系材料は金属および2種以上の金属による合金類、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの金属塩類も含まれる。そのなかでも金属および金属酸化物、合金類が接着性においてより好ましい。

25 本発明の積層体において、用いられる金属系材料(C-1)の種類は、アルミニウム、鉄、ニッケル、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、銅、銀、鉛、スズ、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなど金属や金属化合物およびこれらの2種以上からなる合金類などがあげられ、目的や用途により選択できる。

合金類の具体例としては炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイなどの合金鋼、Al-Cl、Al-Mg、Al-

Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金、
黄銅、青銅(ブロンズ)、珪素青銅、珪素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金、
ニッケルマンガン(Dニッケル)、ニッケル-アルミニウム(Zニッケル)、ニッケル-珪素、モネルメタル、コンスタンタン、ニクロムインコネル、ハステロイな
5 どのニッケル合金などがあげられる。

また、金属の腐食防止などを目的として、金属表面に電気メッキ、溶融メッキ、
クロマイジング、シリコナイジング、カロライジング、シェラダイジグ、溶射な
どを施して他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩皮膜を形成させ
たり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防食を
10 施してもよい。

さらに、接着性をさらに向上させることを目的として、金属表面をリン酸塩、
硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施したり、サンドブラスト、シ
ョットブラスト、グリットブラスト、ホーニング、ペーパースクラッチ、ワイヤ
ースクラッチ、ヘアーライン処理などの表面粗面化処理を施してもよく、意匠性
15 を目的として、金属表面に、着色、印刷、エッチングなどを施してもよい。

なお、接着性がより良好で、含フッ素ポリマーを積層することにより優れた機能
を付与することが求められているものとして、アルミニウム系金属材料、鉄系
金属材料および銅系金属材料が好ましい。

非金属系無機材料としては、結晶化ガラス、発泡ガラス、熱線反射ガラス、熱
20 線吸収ガラス、複層ガラスなどのガラス系材料、タイル、大型陶板、セラミック
パネル、レンガなどの窯業系基材、御影石、大理石などの天然石、高強度コンク
リート、ガラス繊維強化コンクリート(GRC)、炭素繊維強化コンクリート(C
FRC)、軽量気泡発泡コンクリート(ALC)、複合ALCなどのコンクリート
系基材、押出成形セメント、複合成形セメントなどのセメント系基材、その他石
25 綿スレート、ホーロー鋼板、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシ
リコン、粘土類、ホウ素系、炭素系材料などがあげられる。そのなかでもガラス
系材料が接着性も良好でかつ、フッ素ポリマーを積層することにより優れた機能
を付与することが求められている点で好ましい。

本発明の含フッ素接着性材料(A-5)と無機材料(C-1)からなる積層体2に

において好ましい組合せの具体例を以下に示す。

i) (A-5) 前記共重合体(I)、(II)または(III)の含フッ素接着性材料からなる層と

(C-1) アルミニウム系金属材料からなる層からなる積層体。

5 この場合、アルミニウム系金属材料としては、純アルミニウム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの casting 用または展伸用のアルミニウム合金を用いることができる。また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金表面に防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、クロム酸を用いた陽極酸化を行なって酸化皮膜を形成させたもの(アルマイト)や、そのほか前述の表面処理を施したものをを用いることもできる。

10 ii) (A-5) 前記共重合体(I)、(II)または(III)の含フッ素接着性材料からなる層と

15 (C-1) 鉄系金属材料からなる層とからなる積層体。

この場合、鉄系金属材料としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、パーマロイ、不感磁性鋼、磁石鋼、鋳鉄類などを用いることができる。

20 さらに前述と同様に、表面に他の金属をメッキしたもの、たとえば溶融亜鉛メッキ鋼板、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など、浸透法、溶射法により他の金属を被膜したもの、クロム酸系やリン酸系の化成処理または加熱処理により酸化皮膜を形成させたもの、電気的防食法を施したもの(たとえばガルバニック鋼板)などを用いることができる。

25 i)、ii)はそれぞれ、アルミニウム系材料や鉄系材料に耐食性、防錆性、耐薬品性、耐候性、非粘着性、摺動性を与えることができ、建材、化学プラント、食品加工、調理機器、住宅設備機器、家電製品関連部品、自動車関連部品、OA関連部品など種々の用途への展開が可能である点で好ましい。

iii) (A-5) 前記共重合体(III)の含フッ素接着性材料からなる層と

(C-1) 銅系金属材料からなる層からなる積層体。

この積層体は吸水性も低く、銅系材料にフッ素樹脂の優れた電気特性を与え、プリント基板、電気電子部品などの電気電子関連用途への展開が可能であり好ましい対象である。

- 5 iv) (A-5) 前記共重合体(I)、(I I)または(I I I)の含フッ素接着性材料からなる層と

(C-1) ガラス系材料とからなる層からなる積層体。

- 10 この積層体は透明性を有し、さらにガラス表面に、撥水性、撥油性、反射防止性、低屈折率性などを与え、光学関連部品、液晶関連部品、建材用ガラス、ガラス調理機器、自動車用ガラスなどに用いることができる。また、ガラスの破損防止の役割もはたし、照明関連機器、不燃性の防火安全ガラスなどに用いることができ、好ましい対象である。

- v) (A-5) 前記共重合体(I)、(I I)または(I I I)の含フッ素接着性材料からなる層と

- 15 (C-1) 単結晶又は多結晶シリコン又はアモルファスシリコンなどのシリコン系材料からなる層からなる積層体。

この積層体は透明性を有し表面に、耐候性、防汚性、破損防止性などを与え表面又は裏面などをフッ素樹脂でカバーした太陽電池用途に利用でき好ましい対象である。

- 20 また、本発明の含フッ素接着性材料(A-5)と無機材料(C-1)からなる積層体2は、さらに接着剤側にカルボニル基含有官能基を有さないか又は有しても主鎖炭素数 10^6 個に対して150個未満である含フッ素重合体(D-4)を積層することができる。

- 25 3層積層体の厚さは、25~10000 μm 、好ましくは40~4000 μm であってよい。含フッ素接着性材料の層(A-5)の厚さは、5~2000 μm 、好ましくは10~1000 μm であってよい。カルボニル基含有官能基を含まないか又は有しても主鎖炭素数 10^6 個に対して150個未満である含フッ素重合体の層(D-4)の厚さは、10~5000 μm 、好ましくは15~3000 μm であってよい。無機材料の層(C-1)の厚さは、10~5000 μm 、好まし

くは15～3000 μ mであってよい。

つまり、本発明の1つの積層体は、(A-6) 前記含フッ素接着性材料からなる層と

(D-4) カルボニル基含有官能基を含まないか又は有しても主鎖炭素数10⁶個に対して150個未満である含フッ素重合体からなる層と

(C-2) 無機材料からなる層からなる積層体であって、

(A-6)からなる層が(D-4)からなる層と(C-2)からなる層との間に位置し、接着層を形成した積層体であり、無機材料に含フッ素ポリマーの優れた特性をより効果的に与えることができる。

10 この場合、これら3層からなる積層体2の接着層に用いる含フッ素接着性ポリマー(A-6)は、含フッ素重合体(D-4)と同様の重合体でカルボニル基含有官能基を含有するものが互いの接着性の点で好ましい。

本発明の無機材料(C-2)との積層体において含フッ素接着性材料(A-6)や、含フッ素重合体層(D-4)に接着性やその他含フッ素ポリマーの特性を損なわない範囲で適当な補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、顔料その他適宜添加剤を含有せしめることも可能である。かかる添加剤によって、熱安定性の改良、表面硬度の改良、耐摩耗性の改良、耐候性の改良、帯電性の改良、その他の性質を向上せしめることも可能である。

20 本発明の積層体2の製法は、含フッ素接着剤の種類や形態、無機材料の種類や形状によって適宜選択される。

たとえば、含フッ素接着性材料を用いて含フッ素接着性フィルムを作製し、無機材料と重ね合わせ前記したような加熱による熱活性化によって積層する方法、また、無機材料の上に、含フッ素接着性材料を水性または有機溶剤分散体、有機溶剤可溶体、粉体などの塗料の形態とし、塗布し、加熱などによる熱活性化させる方法、インサート成形法などが採用できる。

25 これらの方法により本発明の積層体2はホース、パイプ、チューブ、シート、シール、ガスケット、パッキング、フィルム、タンク、ローラー、ボトル、容器などの形状に成形できる。

発明の好ましい態様

次に、本発明を参考例、実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

以下の参考例、実施例において、以下のような測定を行った。

(1) カーボネート基の個数

得られた含フッ素ポリマーの白色粉末を室温にて圧縮成形し、厚さ1.5～2.0mmのフィルムを作成した。フィルムの赤外吸収スペクトル分析によってカーボネート基 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) のカルボニル基が帰属するピークが 1809 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) の吸収波長に現われ、その $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ピークの吸光度を測定した。下式(1)によって主鎖炭素数10⁶個当たりのカーボネート基の個数(N)を算出した。

$$N = 500 AW / \epsilon d f \quad (1)$$

A: カーボネート基 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) 中の $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ピークの吸光度

ϵ : カーボネート基 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$) 中の $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ のモル吸光度係数 [$1 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]。モデル化合物より $\epsilon = 170$ とした。

W: モノマー組成から計算される組成平均分子量

d: フィルムの密度 [g/cm^3]

f: フィルムの厚さ [mm]

なお、赤外吸収スペクトル分析は、Perkin-Elmer FTIRスペクトロメーター1760X(パーキンエルマー社製)を用いて40回スキャンして行った。得られたIRスペクトルをPerkin-Elmer Spectrum for Windows Ver. 1.4Cにて自動でベースラインを判定させ 1809 cm^{-1} のピークの吸光度を測定した。また、フィルムの厚さはマイクロメーターにて測定した。

(2) カルボン酸フルオライド基の個数

(1)と同様にして得たフィルムの赤外スペクトル分析により、カルボン酸フルオライド基 ($-\text{C}(=\text{O})\text{F}$) のカルボニル基が帰属するピークが 1880 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) の吸収波長に現われ、その $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ピークの吸光度を測定した。カルボン酸フルオライド基中の $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ のモル吸光度係数 [$1 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$] をモデル化合物により $\epsilon = 600$ とした以外は、式(1)を用いて上記(1)の方法と同様にしてカルボン酸フルオライド基の個数を測定した。

(3) ポリマーの組成

^{19}F -NMR分析により測定した。

(4)融点(T_m)

セイコー型DSC装置を用い、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温したときの融解ピークを記録し、極大値に対応する温度と融点(T_m)とした。

5 (5)MFR (Melt flow rate)

メルトインデクサー(東洋精機製作所(株)製)を用い、各種温度、5 kg荷重下で直径2 mm、長さ8 mmのノズルから単位時間(10分間)に流出するポリマーの重量(g)を測定した。

合成例1 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーの合成)

10 内容積4 Lのガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水1 Lを入れ、真空にした後、パーフルオロシクロブタン400 gおよびヘキサフルオロプロピレン800 gを入れ、槽内温度を 35°C 、攪拌速度を580 rpmに保った。さらに、式(iii) :



15 で示されるパーフルオロ(1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン)2.0 gおよびシクロヘキサン0.85 gを仕込んだ後、テトラフルオロエチレン/エチレン/パーフルオロシクロブタンの混合ガス(モル比=78.9:16.6:4.5)を12 kgf/cm² Gまで圧入した。

20 次いで、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート8.0 gを仕込んで重合を開始した。重合の進行とともに圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/エチレン/パーフルオロシクロブタンの混合ガス(モル比=52.8:42.7:4.5)を追加圧入して重合圧力を12 kgf/cm² Gに保ちながら重合を続け、途中、式(iii)の化合物1.15 gを9回に分割してマイクロポンプで仕込み、重合を合計で11時間行った。重合終了後、内容物を回収し、水洗して、粉末状の
25 ポリマー137 gを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

合成例2 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーの合成)

1000 Lのステンレス製オートクレーブに純水400 Lを加え、系内を窒素ガスで十分に置換したのち、真空にし、パーフルオロシクロブタン270 kgを仕込んだ。次いで、シクロヘキサン330 gとパーフルオロ(1, 1, 5-トリハイド

ロー 1 -ペンテン) (式(iii)の化合物) 950gを窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を35℃に保った。

5 攪拌を行いながら、内圧が12kgf/cm²Gとなるようあらかじめ混合して得たテトラフルオロエチレン/エチレン(96:4モル%)混合ガスを圧入した。次いで、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液1.2kgを窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、あらかじめ混合して得たテトラフルオロエチレン/エチレン(67:33モル%)混合ガスを追加供給し、系内の圧力を12kgf/cm²Gに保った。重合が開始し、重合反応に伴いテトラフルオロエチレン/エチレン混合ガスが約190kg消費するまでの間、途中、パーフルオロ(1,1,5-トリハイドロロー 1 -ペンテン)の12kgをポンプにて連続的に供給し、重合を終了した。

重合終了後、内容物を回収し、水洗、乾燥を行い、粉末状のポリマー192kgを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

合成例3 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーの合成)

15 最初に仕込むパーフルオロシクロブタンおよびヘキサフルオロプロピレンの量をそれぞれ600gおよび600gとし、シクロヘキサンの仕込量を1.6gとし、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートの量を10.0gとする以外は、合成例1と同様の操作を繰り返して、8時間の重合で、粉末状のポリマー153gを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

20 合成例4 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーの合成)

最初に仕込むパーフルオロシクロブタンおよびヘキサフルオロプロピレンの量をそれぞれ700gおよび500gとし、シクロヘキサンの仕込量を1.5gとする以外は、合成例1と同様の操作を繰り返して、4.5時間の重合で、粉末状のポリマー136gを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

25 合成例5 (カーボネート基を有さない含フッ素ポリマーの合成)

合成例2と同様にして合成したポリマーの粉末190kg、純水200Lを500Lステンレス製の槽に入れ、28%アンモニア水14kgを加え、攪拌を行いながら80℃で5時間加熱した。内容物の粉末を取り出し、水洗、乾燥を行い、粉末状のポリマー18.9kgを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

合成例 6 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーの合成)

1000 L のステンレス製オートクレーブに純水 400 L を加え、系内を窒素ガスで十分に置換したのち、真空にし、パーフルオロシクロブタン 270 kg を仕込んだ。次いで、パーフルオロ(1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン) (式 (iii) の化合物) 2.3 kg を窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を 35℃ に保った。

5 攪拌を行いながら、内圧が 12 kgf/cm² G となるようあらかじめ混合して得たテトラフルオロエチレン/エチレン(96:4 モル%) 混合ガスを圧入した。次いで、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50% メタノール溶液 2.3 kg を窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、あらかじめ混合して得たテトラフルオロエチレン/エチレン(67:33 モル%) 混合ガスを追加供給し、系内の圧力を 12 kgf/cm² G に保った。重合が開始し、重合反応に伴いテトラフルオロエチレン/エチレン混合ガスが約 190 kg 消費するまでの間、途中、パーフルオロ(1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン) の 12 kg をポンプにて連続的に供給し、重合を終了した。

15 重合終了後、内容物を回収し、水洗、乾燥を行い、粉末状のポリマー 198 kg を得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

合成例 7 (カルボン酸フルオライド基を有する含フッ素ポリマーの合成)

20 合成例 6 で得られた粉末を単軸押出機 (田辺プラスチック機械 (株)、VS50-24) (L/D=24) (スクリュ直径: 50 mm) に投入し、シリンダー温度 290~300℃、ダイス温度 300℃ にて押出しを行い、ペレットを得た。得られたポリマーの物性を表 1 に示す。

表 1

	モノマー組成 (モル%) TFE/Et/HFP/式 (iii)の化合物	主鎖炭素10 ⁶ 個に 対するカーボネート基 の個数	主鎖炭素10 ⁶ 個に対する カルボン酸フルオライド 基の個数	融点 (°C)	MFR (g/10分) (測定温度)
合成例 1	46.2/35.8/17.5/0.5	356	検出せず	158.2	42 (230°C)
合成例 2	66.9/31.0/0/2.1	255	検出せず	226.3	33.4 (297°C)
合成例 3	48.8/37.8/13.0/0.4	157	検出せず	191.8	5.5 (265°C)
合成例 4	49.8/40.4/9.4/0.4	121	検出せず	211.0	1.6 (265°C)
合成例 5	66.9/31.0/0/2.1	検出せず	検出せず	226.3	33.4 (297°C)
合成例 6	65.8/31.2/0/3.0	526	検出せず	214.8	51.6 (297°C)
合成例 7	65.8/31.2/0/3.1	86	335	214.8	—

TFE : テトラフルオロエチレン

HFP : ヘキサフルオロプロピレン

Et : エチレン

式(iii)の化合物 : $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$

実施例 1 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーとポリアミドとの接着性)

合成例 1 で得たポリマーの粉末を 120 mmφ の金型に入れ、200℃に設定したプレス機にセットし、約 50 kgf/cm² の圧力で溶融プレスして厚さ 0.5 mm のシートを作成した。

- 5 別途、ポリアミド 12 (宇部興産株式会社製、商品名: UBE 3035 MJ 1) を 200℃で上記と同様の方法によりプレスして厚さ 0.5 mm のシートを作成した。

次に、上記で得た合成例 1 のシートとポリアミド 12 のシートを重ね、その 2 枚のシートの間の一部にスペーサーとしてポリイミドフィルムをはさみ、自動溶着機 (嶋倉電子工業株式会社製、SK-D-FA48) を用いて 230℃、0.25 kgf/cm² の圧力で 50 秒間加圧して、溶着させた。スペーサーのポリイミドフィルムを取り除き、含フッ素ポリマーとポリアミドの非接触部分を接着強度試験におけるつかみ部分とし、テンシロン万能試験機 (オリエンテック (株) 製) を用い、T 字剥離試験方法に基づき、最大剥離強度 (kgf/cm) を測定した。結果を表 2 に示す。

- 15 実施例 2 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーとポリアミドとの接着性)
- 合成例 1 で得たポリマーの粉末にかえて、合成例 2 で得た重合体粉末を用い、250℃でプレス溶融成形してシートを作成すること、自動融着機を用い、250℃の温度で融着させたこと以外は実施例 1 と同様にして各シート、ポリアミド 12 との融着サンプルの作成および T 字剥離試験を行った。結果を表 2 に示す。

- 20 実施例 3 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーとポリアミドとの接着性)
- 合成例 1 で得たポリマーの粉末にかえて、合成例 3 で得たポリマーの粉末を用い、230℃でプレス溶融成形したシートを用いた以外は、実施例 1 と同様にして各シート、ポリアミド 12 との融着サンプルの作成および T 字剥離試験を行った。結果を表 2 に示す。

- 25 実施例 4 (酸フルオライド基を有する含フッ素ポリマーとポリアミドとの接着性)

合成例 1 で得たポリマーの粉末をかえて、合成例 7 で得たポリマーのペレットを用い 230℃でプレス成形したシートを用いた以外は、実施例 1 と同様にして

各シート、ポリアミド12との融着サンプルの作成およびT字剥離試験を行った。
結果を表2に示す。

比較例1～2

5 合成例2で得たポリマーの粉末にかえて、合成例4(比較例1)、合成例5(比較例2)で得たポリマーの粉末をそれぞれ用いた以外は実施例2と同様にして各シート、ポリアミドとの融着サンプルの作成、それぞれの融着サンプルについてのT字剥離試験を行った。結果を表2に示す。

表2

	含フッ素 ポリマー	カーボネート基と酸フル オライド基の合計の個数 (主鎖炭素10 ⁶ 個当り)	ポリアミド12との 接着性 (最大剥離強度 kgf/cm)
実施例1	合成例1	356	4.1
実施例2	合成例2	255	3.8
実施例3	合成例3	157	3.2
実施例4	合成例7	416	4.0
比較例1	合成例4	121	0.1
比較例2	合成例5	検出されず	接着せず

10

実施例5～7、比較例3～4(ガラスとの接着性)

15 合成例1(実施例5)、合成例2(実施例6)、合成例3(実施例7)、合成例4(比較例3)、合成例5(比較例4)で得たポリマーの粉末のそれぞれについて、前述の実施例1～3、比較例1、2のうち対応するものと同様にして溶融プレス成形を行い、0.4mm厚の成形シートを作成した。

20 成形シートを、図1に示すように、12mmの長さで端部分を重ね合わせた上側と下側のパイレックス(商標)ガラス板(幅20mm、長さ30mm、厚さ5mm)の間に挟み、上側のガラス板の他端は、0.4mm厚のFEPフィルムをスペーサとして、もう1枚の下側ガラス板と重ね合わせ、全体を2枚のステンレス鋼(SUS)板の間に置き、ステンレス鋼板の重さと合わせて0.18kg/cm²になるように荷重

をのせ、電気炉のなかで230℃(実施例5および比較例4は250℃)、30分間放置して試験片を得た。

引張剪断法により、ポリマーで接着したガラス板間の接着強度を測定した。図2に示すように、ポリマーで接着した2枚のガラス板の外形に合わせた試験用治具を、オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機にセットし、クロスヘッドスピード20mm/分で引張剪断試験を行った。測定値は最大接着強度である。結果を表3に示す。

表3

	含フッ素 ポリマー	カーボネート基の個数 (主鎖炭素10 ⁶ 個当り)	ガラスとの接着性 (引張切断接着強度 kgf/cm ²)
実施例5	合成例1	356	138 (ガラス破壊)
実施例6	合成例2	255	125 (ガラス破壊)
実施例7	合成例3	157	102 (ガラス破壊)
比較例3	合成例4	121	9 (界面剥離)
比較例4	合成例5	検出されず	接着せず

参考例1 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーのペレット作成)

合成例2で得たポリマーの粉末を単軸押出機(田辺プラスチック機械(株)、VS50-24)(L/D=24)(スクリー直径:50mm)に投入し、シリンダー温度230~240℃、ダイス温度240℃、ダイス付近の樹脂温度258℃にて、押出しを行い、ペレットを作成した。

得られたペレットのIRスペクトル分析により、カーボネート基の個数は主鎖炭素10⁶個当たり252個であった。

参考例2

合成例2で得たポリマーの粉末にかえて、合成例5で得たカーボネート基を含まない含フッ素ポリマーの粉末を用いた以外は参考例1と同様にペレットを作成した。

実施例 8 (多層チューブの作成)

ポリアミド 1 2 のペレットと参考例 1 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いて、外層にポリアミド 1 2 (実施例 1 と同じもの)、内層に参考例 1 (合成例 2) で得た含フッ素ポリマーを配した外径約 8 mm、内径約 6 mm の多層チューブ (2 層) をマルチマニホールダイを備えた 2 種 2 層の同時押出により表 4 に示す条件で成形した。得られた多層チューブを用いて接着性と内層表面の外観を測定した。

表 4

		実施例 8	実施例 9	比較例 5	比較例 6
内層の樹脂		参考例 1	合成例 7	参考例 2	参考例 1
外層の樹脂		ポリアミド 1 2			
内層	シリンダー温度 (°C)	260~261	260~261	260~261	285~295
	樹脂温度 (°C)	274	274	275	315
外層	シリンダー温度 (°C)	210~235	210~235	210~235	210~235
	樹脂温度 (°C)	243	243	243	245
外層ダイ温度 (°C)		260	260	260	260
チューブ引き取り速度 (m/分)		9.5	9.5	9.5	9.5

(6) 接着性

チューブから 5 mm 幅のテストピースを切り取り、テンシロン万能試験機にて、50 mm/min の速度で 180 度剥離試験を行い、層間の最大接着強度を測定した。

(7) 内層表面の外観

得られた多層チューブの内層表面を目視にて観察し、平滑な内壁表面が得られたものを「○」とした。

結果を表 5 に示す。

実施例 9

参考例 1 で得た含フッ素ポリマーのペレットにかえて、合成例 7 で得た含フッ素ポリマーのペレットを用いて多層チューブを成形した以外は、実施例 8 と同様

にして表 4 に示す条件でチューブの作成及び試験を行った。試験結果を表 5 に示す。

比較例 5

参考例 1 の含フッ素ポリマーのペレットにかえて参考例 2 で得たペレット (合成例 5) を用いて多層チューブを成形した以外は実施例 7 と同様にして表 4 に示す条件でチューブの作成および試験を行った。試験結果を表 5 に示す。

比較例 6

成形条件を表 4 に示す通り変更 (樹脂温度、シリンダー温度など) した以外は、実施例 7 と同様にしてチューブの作成および試験を行った。試験結果を表 5 に示す。

表 5

		実施例 8	実施例 9	比較例 5	比較例 6
内層の樹脂		参考例 1	合成例 7	参考例 2	参考例 1
外層の樹脂		ポリアミド 1 2			
チューブ形状	外径 (mm)	7.9	8.0	8.0	8.0
	内層の厚み (mm)	0.19	0.30	0.18	0.21
	外層の厚み (mm)	0.76	0.14	0.77	0.79
接着強度 (N/cm)		16.4	10.4	5.2	7.0
内層表面の外観		○	○	○	×
					(発泡、部分剥離有り)

実施例 10 (エチレン-ビニルアルコール共重合体との接着性)

ポリアミド 1 2 にかえて、エチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) (クラレ (株) 製、エバール F101、エチレン 32 モル%) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、カーボネート基を有する含フッ素ポリマー (合成例 1) のシートの作成、EVOH シートの作成を行った後、合成例 1 のポリマーのシートと EVOH のシートを重ね実施例 1 と同様にして自動溶着機を用いて 230℃ で溶着させた。

実施例 1 と同様、T 字剥離試験方法に基づき、最大剥離強度を測定したところ

3. 8 kgf/cmであった。

合成例 8 (カーボネート基を有する含フッ素ポリマーの合成)

内容積 4 l のガラスライニング製オートクレーブに脱酸素した水 1 l を入れ、真空にした後、パーフルオロシクロブタン 2. 2 kg、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) 350 g、テトラフルオロエチレン (TFE) 155 g を入れ、槽内温度を 35℃、攪拌速度を 600 rpm に保った。次いで、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート 2. 7 g を仕込んで重合を開始した。重合の進行とともに圧力が低下するのでテトラフルオロエチレン/パーフルオロ (メチルビニルエーテル) の混合ガス (モル比 = 88 : 12) を追加圧入して重合圧力を 6. 3 kgf/cm²G に保ちながら重合を続け、重合を約 7 時間行った。重合終了後、内容物を回収し、水洗乾燥させ、白色粉末状のポリマー 106 g を得た。

得られたポリマーの物性は以下の通りであった。

組成: TFE/PMVE = 87. 3/12. 7 モル%
15 融点: 221℃
カーボネート基の個数: 2100 個 (炭素原子 10⁶ 個に対して)
カルボン酸ハライド基: 検出されず
の個数

実施例 11 (ポリアミドとの接着性)

20 合成例 2 で得た重合体粉末にかえて、合成例 8 で得た重合体粉末を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、各シートのプレス溶融成形、自動融着機でのポリアミド 12 との融着サンプルの作成、及び T 字剥離試験を行った。

最大剥離強度は 4. 5 kgf/cm であった。

実施例 12 (エチレン-ビニルアルコール共重合体との接着性)

25 合成例 1 のポリマーのシートにかえて、250℃でプレス溶融成形した合成例 8 のポリマーシートを用いたこと、自動融着機を用いて 250℃で融着させた以外は、実施例 10 と同様にして、各シートの作成、EVOH との融着サンプルの作成、T 字剥離試験を行った。

最大剥離強度は、4. 1 kgf/cm であった。

請 求 の 範 囲

1. ポリマー鎖末端または側鎖にカーボネート基を有し、カーボネート基の数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150 個以上である含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料。
2. ポリマー鎖末端または側鎖にカルボン酸ハライド基を有し、カルボン酸ハライド基の数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150 個以上である含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料。
3. ポリマー鎖末端または側鎖にカーボネート基およびカルボン酸ハライド基を有し、カーボネート基とカルボン酸ハライド基の合計数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、150 個以上である含フッ素エチレン性重合体からなる含フッ素接着性材料。
4. カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基の合計数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、250 個以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
5. カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基の合計数が主鎖炭素数 1×10^6 個に対し、300 個以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
6. カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基をポリマー鎖末端に有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
7. 含フッ素エチレン性重合体の結晶融点またはガラス転移点が 270°C 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
8. 含フッ素エチレン性重合体の結晶融点またはガラス転移点が 230°C 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
9. 含フッ素エチレン性重合体の結晶融点またはガラス転移点が 200°C 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。
10. 含フッ素エチレン性重合体がテトラフルオロエチレンとエチレンからなる共重合体であることを特徴とする請求項 7～9 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。

1 1. 含フッ素エチレン性重合体がフッ化ビニリデンからなる重合体であることを特徴とする請求項 7～9 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。

1 2. 含フッ素エチレン性重合体がテトラフルオロエチレンと式(i):

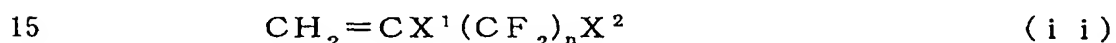


5 [式中、 Rf^1 は CF_3 または ORf^2 (Rf^2 は炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基である。)である。]

で示される単量体からなる共重合体であることを特徴とする請求項 7～9 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料。

10 1 3. カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体がテトラフルオロエチレン 40～80 モル%、エチレン 20～60 モル%及びこれらと共重合可能なエチレン性単量体 0～40 モル%からなる共重合体である請求項 10 に記載の含フッ素接着性材料。

1 4. テトラフルオロエチレンおよびエチレンと共重合可能なエチレン性単量体がヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、式(ii):



[式中、 X^1 はHまたはF、 X^2 はH、FまたはCl、 n は1～10の整数である。]

で示される単量体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類、プロピレンから選ばれる少なくとも1種である請求項 13 に記載の含フッ素接着性材料。

20 1 5. カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体がフッ化ビニリデン 10～100 モル%、テトラフルオロエチレン 0～80 モル%、ヘキサフルオロプロピレンまたはクロロトリフルオロエチレンのいずれか1種以上 0～30 モル%からなる共重合体である請求項 11 に記載の含フッ素接着性材料。

25 1 6. (A) 請求項 1～15 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と

(B) 層(A)と親和性または反応性を示す部位を有する有機材料からなる層とからなる積層体。

1 7. 層(B)がカーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基と親和性

または反応性を示す官能基を有する有機材料からなる請求項 16 に記載の積層体。

- 5 18. 層(B)が分子鎖中にヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボン酸塩基、エステル基、カーボネート基、アミノ基、アミド基、イミド基、メルカプト基、チオレート基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、スルホン酸エステル基、エポキシ基から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有するポリマー材料からなる請求項 17 に記載の積層体。

19. 層(B)が結晶融点またはガラス転移点が 270℃以下の熱可塑性樹脂からなる請求項 16～18 のいずれかに記載の積層体。

- 10 20. 層(B)が結晶融点またはガラス転移点が 230℃以下の熱可塑性樹脂からなる請求項 19 に記載の積層体。

21. 層(B)がポリアミド類、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリ塩化ビニル類、ポリアクリル類、ポリ酢酸ビニル類、ポリオレフィン類、ポリビニルアルコール類、エチレンービニルアルコール共重合体類から選ばれるポリマー材料からなる請求項 17 または 18 に記載の積層体。

- 15 22. 請求項 16～21 のいずれかの積層体を成形してなる多層チューブまたは多層ホース。

23. 請求項 16～21 のいずれかの積層体を成形してなる多層フィルムまたは多層シート。

24. 請求項 16～21 のいずれかの積層体を成形してなるタンク。

- 20 25. 請求項 16～21 のいずれかの積層体を成形してなるボトル。

26. (A)請求項 1～15 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と

(B)層 (A) と親和性または反応性を示す部位を有する有機材料であるポリアミド類からなる層

- 25 とからなる積層体を成形してなる燃料配管用多層チューブまたは燃料配管用多層ホース。

27. (A)請求項 1～15 のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と

(B)ポリエチレン類からなる層

とからなる積層体を成形してなる燃料タンク。

28. (A)請求項1～15のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と

(B)ポリエチレン類からなる層

5 とからなる積層体を成形してなる薬液ボトル。

29. 請求項22～28に記載の成形品を製造する方法において、カーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有する含フッ素接着性材料(A)と、材料(A)と親和性または反応性を示す部位を有する有機材料(B)とをそれぞれの結晶融点またはガラス転移点を越える温度で同時溶融押出しにより成形することを特徴とする成形品の製法。

10 30. 230℃以下の結晶融点またはガラス転移点を有する含フッ素接着性材料(A)と

230℃以下の結晶融点またはガラス転移点を有する熱可塑性樹脂である材料、(B)を

15 それぞれの結晶融点またはガラス転移点を越え、かつ300℃以下の温度にて同時溶融押出しにより成形することを特徴とする請求項29に記載の製法。

31. 含フッ素接着性材料(A)と熱可塑性樹脂(B)とをそれぞれの結晶融点またはガラス転移点を越え、かつ280℃以下の温度にて同時溶融押出しにより成形することを特徴とする請求項30に記載の製法。

20 32. (A)請求項1～15のいずれかに記載の含フッ素接着性材料からなる層と

(C)無機材料からなる層とからなる積層体。

33. 層(C)の無機材料が金属系材料である請求項32記載の積層体。

34. 層(C)の無機材料がガラス系材料である請求項32記載の積層体。

25 35. 請求項16または32に記載の積層体に、さらに含フッ素接着性材料からなる層(A)側にカーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基を有さないか又は含フッ素エチレン性重合体中の主鎖炭素数 1×10^6 個に対してカーボネート基および／またはカルボン酸ハライド基が合計で150個未満である含フッ素エチレン性重合体からなる層(D)を積層した3層以上の構造の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F14/18, C08F4/32, C08F8/18, B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F14/18, C08F4/32, C08F8/18, B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 6-322028, A (Central Glass Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22. 11. 94), Claims ; page 3, left column, line 32 to right column, line 33 (Family: none)	1, 4-9, 11, 15-16 10, 12-14, 17-25, 28, 32-34 2-3, 29-31, 35
X Y A	JP, 49-29631, B1 (Daikin Industries, Ltd.), 6 August, 1974 (06. 08. 74), Claims ; page 3, right column, lines 19 to 32 (Family: none)	1, 4-9, 11, 15 10, 12-14 2-3, 16-31
X Y A	JP, 54-31492, A (Daikin Industries, Ltd.), 8 March, 1979 (08. 03. 79), Claims (Family: none)	1, 4-9 10-15 2-3, 16-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 June, 1999 (22. 06. 99)Date of mailing of the international search report
6 July, 1999 (06. 07. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01095

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-172452, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 21 June, 1994 (21. 06. 94),	1, 4-5, 7-9 11, 15, 32-33
Y	Claims ; page 2, right column, line 43 to page 3, left column, line 15 ; page 4, right column, lines 31 to 35 & EP, 601754, A1 & US, 5415958, A	10, 12-14, 16-28, 34 2-3, 6, 29-31, 35
X	JP, 56-95926, A (Tosoh Corp.), 3 August, 1981 (03. 08. 81),	2, 4-5, 7-15
A	Claims ; page 2, lower right column, lines 2 to 15 (Family: none)	1, 3, 6, 16-35
X	JP, 55-89311, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 5 July, 1980 (05. 07. 80),	2, 4-5, 7-15
A	Claims ; page 3, lower left column, line 1 to page 4, lower left column, line 1 (Family: none)	1, 3, 6, 16-35
X	JP, 8-283338, A (Tokuyama Corp.), 29 October, 1996 (29. 10. 96),	2, 4-15
A	Claims ; page 2, left column, lines 34 to 42 ; page 2, right column, line 43 to page 3, left column, line 47 (Family: none)	1, 3, 16-35
A	JP, 4-20507, A (Daikin Industries, Ltd.), 24 January, 1992 (24. 01. 92), Claims ; page 2, lower right column, lines 1 to 5 & EP, 457255, A & US, 5115038, A	1-35
A	JP, 5-261856, A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), 12 October, 1993 (12. 10. 93), Claims (Family: none)	16-35
A	JP, 6-115000, A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), 26 April, 1994 (26. 04. 94), Claims ; page 3, right column, line 37 to page 4, left column, line 6 ; page 5, left column, line 24 to right column, line 7 (Family: none)	16-35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C 08 F 14/18, C 08 F 4/32, C 08 F 8/18, B 3 2 B 27/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C 08 F 14/18, C 08 F 4/32, C 08 F 8/18, B 3 2 B 27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 6-322028, A (セントラル硝子株式会社) 22. 11月. 1994 (22. 11. 94), 特許請求の範囲, 第3頁左欄32行目-右欄33行目 (ファミリー なし)	1, 4-9, 11, 15- 16 10, 12-14, 17- 25, 28, 32-34 2-3, 29-31, 35
X Y A	J P, 49-29631, B1 (ダイキン工業株式会社) 6. 8月. 1974 (06. 08. 74), 特許請求の範囲, 第3頁右欄19-32行目 (ファミリーなし)	1, 4-9, 11, 15 10, 12-14 2-3, 16-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 06. 99

国際調査報告の発送日

06.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4 J

9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 54-31492, A (ダイキン工業株式会社) 8. 3月. 1979 (08. 03. 79), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4-9 10-15 2-3, 16-31
X Y A	J P, 6-172452, A (呉羽化学工業株式会社) 21. 6月. 1994 (21. 06. 94), 特許請求の範囲, 第2頁右欄43行目-第3頁左欄15行目, 第4 頁右欄31-35行目&E P, 601754, A1&US, 541 5958, A	1, 4-5, 7-9 11, 15, 32-33 10, 12-14, 16- 28, 34 2-3, 6, 29-31, 35
X A	J P, 56-95926, A (東洋曹達工業株式会社) 3. 8月. 1981 (03. 08. 81), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄2-15行目 (ファミリーなし)	2, 4-5, 7-15 1, 3, 6, 16-35
X A	J P, 55-89311, A (旭硝子株式会社) 5. 7月. 1980 (05. 07. 80), 特許請求の範囲, 第3頁左下欄1行目-第4頁左下欄1行目 (ファ ミリーなし)	2, 4-5, 7-15 1, 3, 6, 16-35
X A	J P, 8-283338, A (株式会社トクヤマ) 29. 10月. 1996 (29. 10. 96), 特許請求の範囲, 第2頁左欄34-42行目, 第2頁右欄43行目 -第3頁左欄47行目 (ファミリーなし)	2, 4-15 1, 3, 16-35
A	J P, 4-20507, A (ダイキン工業株式会社) 24. 1月. 1992 (24. 01. 92), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄1-5行目&E P, 457255, A&US, 5115038, A	1-35
A	J P, 5-261856, A (日本カーバイド工業株式会社) 12. 10月. 1993 (12. 10. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	16-35
A	J P, 6-115000, A (日本カーバイド工業株式会社) 26. 4月. 1994 (26. 04. 94), 特許請求の範囲, 第3頁右欄37行目-第4頁左欄6行目, 第5頁 左欄24行目-右欄7行目 (ファミリーなし)	16-35

